



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 48 756 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶
C 09 J 9/00
C 09 J 11/00
C 09 J 175/06
C 09 J 167/00
C 09 J 177/12

②1 Aktenzeichen: 196 48 756.0
②2 Anmeldetag: 25. 11. 96
④3 Offenlegungstag: 28. 5. 98

DE 196 48 756 A 1

⑦1 Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑥1 Zusatz zu: 195 19 391.1

⑦2 Erfinder:
Ferencz, Andreas, Dr., 40223 Düsseldorf, DE; Müller,
Wolf-Rüdiger, 40724 Hilden, DE; Peters, Bernd,
42657 Solingen, DE; Fischer, Herbert, Dr., 40229
Düsseldorf, DE; Mathes, Nikolaus, Dr., 42113
Wuppertal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Wasserfreier bzw. wasserarmer, teilkristalliner, bei Raumtemperatur fester Klebstoff

⑤7 Der erfindungsgemäße wasserfreie bzw. wasserarme, teilkristalline, bei Raumtemperatur feste Klebstoff kann durch innere und/oder äußere Reibung aktiviert werden. Dann werden die Substrate mit dem klebrigen Klebstoff dazwischen zusammengefügt. Beim Ruhen erhält das Gefüge nach wenigen Sekunden bis wenigen Tagen seine Endfestigkeit. Durch die Reibung wird das kristalline Gefüge zerstört und der Klebstoff klebrig. Er erlangt seine Endfestigkeit und verliert seine Klebrigkeit durch Rekristallisation. Der Klebstoff basiert auf Polyurethan und wird vorzugsweise in Form eines Klebestiftes verwendet, und zwar ohne eine dichte Verpackung. Eine Hülle genügt. Er eignet sich insbesondere zum Verkleben von Papier, da es sich dabei nicht wellt.

DE 196 48 756 A 1

Die vorliegende Anmeldung ist eine Zusatzanmeldung zu der deutschen Patentanmeldung 195 19 391.1. Diese betrifft ein Verfahren zum Verkleben von Substraten mit einem wasserfreien bzw. wasserarmen teilkristallinen, bei Raumtemperatur festen Klebstoff sowie den Klebstoff und seine Herstellung.

Verfahren zum Verkleben von Substraten mit bei Raumtemperatur festen Klebstoffen ist bekannt. So werden die bei Raumtemperatur festen Schmelzklebstoffe zunächst erwärmt, bis sie klebrig werden, und dann als Schmelze auf die zu verklebenden Substrate aufgetragen. Nach dem Zusammenfügen binden sie beim Abkühlen unter Verfestigung physikalisch durch Kristallisation oder Viskositätsanstieg ab. Rohstoffe für derartige Schmelzklebstoffe sind z. B. Polyethylenvinylacetat, Polyamid, Polyester und Polyurethan. Ein derartige PU-Schmelzklebstoff wird in der WO 9413726 beschrieben. Darin wird ein wasserlösliches hochmolekulares nichtionisches teilkristallines Polyurethan als Basis für einen Schmelzklebstoff beansprucht. Das Polyurethan ist durch folgende Struktureinheiten gekennzeichnet:

a) $-O(-CH_2-CH_2-O)_n-$,

wobei $n = 8$ bis 500 , insbesondere 20 bis 300 ist

b) $-CO-NH-X-NH-CO-$,

wobei X ein aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, insbesondere ein Rest von m -Tetramethylxyloldiisocyanat (TMXDI) ist, und

c) $-O-Y-O-$,

wobei Y ein hydrophober Rest ist, insbesondere entweder

$(-CH_2-CH(CH_3)-O)_m-CH_2-CH(CH_3)-$,

$(-CH_2-CH(C_2H_5)-O)_m-CH_2-CH(C_2H_5)-$ und

$(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O)_m-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$

mit $m = 8$ bis 500 , insbesondere 20 bis 300 , oder aber Alkyl- oder Cycloalkyl-Gruppen mit 2 bis 44 C-Atomen, insbesondere 6 bis 36 C-Atomen,

wobei c) von 0 bis 40 , insbesondere 2 bis 30 , vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf a) + c) im Polyurethan ausmacht.

Schmelzklebstoffe haben den generellen Nachteil, daß zum Aufschmelzen eine wärmeerzeugende Vorrichtung benötigt wird.

Es sind auch bei Raumtemperatur feste Klebstoffe bekannt, die ohne Aufschmelzen zum Verkleben geeignet sind, z. B. Klebestifte. Um damit zu verkleben, streicht man mit dem Klebestift einfach über das zu verklebende Substrat und fügt es dann mit dem anderen Substrat zusammen. Der bereits bei Raumtemperatur klebrige Klebstoff bindet ab, indem das Lösungsmittel bzw. das Wasser verdunstet oder in das Substrat diffundiert.

Ein derartiger Klebestift wird in der EP 405 329 beschrieben. Der formstabile und weichabreißbare Klebestift besteht aus einer wäßrigen Zubereitung eines Polyurethans als Bindemittel und einem Seifengel als formgebender Gerüstsubstanz sowie gewünschtenfalls Hilfsstoffen. Das Polyurethan ist ein Reaktionsprodukt eines Polyols oder Polyolmischung, einer 2- oder mehrfunktionellen Isocyanatkomponente, einer in alkalischer wäßriger Lösung zur Salzbildung befähigten Komponente und/oder eines nichtionischen hydrophilen Modifizierungsmittels und gewünschtenfalls eines Kettenverlängerungsmittels. In Beispiel 1d wurde ein Polyurethan hergestellt aus: $29,7$ Gew.-Teilen Isophorondiisocyanat, 100 Gew.-Teilen Polyethylenpropylenglykol mit einem EO-Anteil von 10% und einem Molekulargewicht von 2000 , $6,8$ Gew.-Teilen Dimethylolpropionsäure und $2,2$ Gew.-Teilen NaOH. Im Aceton-Verfahren wurde eine wäßrige Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 36 Gew.-% hergestellt. Aus 82 Gew.-Teilen dieser PU-Dispersion und 2 Gew.-Teilen Wasser, 7 Gew.-Teilen Glycerin, 3 Gew.-Teilen PPG 600 sowie jeweils 3 Gew.-Teilen Natriumpalmitat und Natriumstearat wurde schließlich der Klebstoff hergestellt. Er hatte bei 60°C eine Schmelzviskosität von $2,4$ Pas. Ein derartiger Klebestift hat den Nachteil, eine dichte Verpackung zu benötigen. Anderenfalls besteht die Gefahr, daß er austrocknet und damit sein Eigenschaftsprofil verschlechtert wird. Außerdem wellt sich Papier aufgrund des hohen Wassergehaltes.

Diese Nachteile werden bei einem Klebestift vermieden, der aus einer festen Klebekomponente und mikroverkapseltem Lösungsmittel besteht (siehe GB 995 524). Von Nachteil ist hierbei jedoch, daß nach der Benutzung an der Oberfläche eine Haut entsteht, die vor erneuter Benutzung mühsam entfernt werden muß.

Die Nachteile eines wasserbasierten Klebestiftes werden auch durch den Klebestift auf Basis von Wachs, Polypropylen und Kolophonium vermieden (siehe DE 20 22 464). Der Stift wird durch Reibungswärme aktiviert, wobei die oberste Klebstoffschicht aufschmilzt. Beim Abkühlen bindet der Stift fast momentan ab, weshalb eine Korrektur nicht mehr möglich ist. Außerdem wird seine Handhabung durch Ziehen von Fäden erschwert. Schließlich ist Kolophonium kennzeichnungspflichtig.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ergibt sich als Aufgabe, ein Klebeverfahren sowie einen dazugehörigen geeigneten Klebstoff zur Verfügung zu stellen, der diese Nachteile nicht hat und sich leicht handhaben läßt. Dazu gehört insbesondere eine geringe oder gar keine Verpackung, Applikation mit leichtem Druck, eine nicht kennzeichnungspflichtige Zusammensetzung und eine einfache Lösung der Bindung bei Bedarf. Der Klebstoff sollte insbesondere für Papier und Pappe geeignet sein.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht insbesondere in einem Verfahren zum Verkleben von Substraten mit einem bei Raumtemperatur festen Klebstoff, wobei man den Klebstoff durch innere und/oder äußere Reibung aktiviert, die Substrate mit dem nun klebrigen Klebstoff dazwischen zusammenfügt und dann das Gefüge durch Ruhenlassen innerhalb von wenigen Sekunden bis wenigen Tagen abbündet.

Zur inneren Reibung werden Volumenelemente des Klebstoffes relativ zueinander bewegt, z. B. durch Walken zwischen den Fingern. Dabei wird der Klebstoff klebrig und kann wie ein Klebepad verwendet werden. Vorzugsweise wird der Klebstoff jedoch durch äußere Reibung aktiviert, wobei er und das Substrat aufeinander gerieben werden. Die Reibung sollte so groß sein, daß bei der Haftreibung eine Filmdicke von 2 bis $200\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere von 10 bis $100\text{ }\mu\text{m}$ bei

einmaligem Überstreichen des Substrates mit dem Klebstoff in einer Geschwindigkeit von 1 bis 500 cm/sec, bevorzugt 2 bis 100 cm/sec, bei einem Druck von 1 kPa bis 10 MPa, bevorzugt 5 kPa bis 5 MPa, vorzugsweise 10 kPa bis 1,0 MPa, erzielt wird. Diese Werte gelten für Normalbedingungen (20°C und 50% relativer Luftfeuchtigkeit) sowie für ein Papier folgender Qualität: 5015 Spezial Copier der Fa. Soennecken.

Der erfindungsgemäße Klebstoff ist bei Raumtemperatur (20°C) fest und teilkristallin sowie gekennzeichnet durch eine Hülle und a) durch einen Kristallisationsgrad, ermittelt durch DSC im Bereich von -40°C bis +120°C, dem eine Schmelzenthalpie von 10 bis 150 mJ/mg, bevorzugt 15 bis 80 mJ/mg, besonders bevorzugt 20 bis 70 mJ/mg entspricht, b) durch mindestens eine Kristallisationstemperatur bei 20 bis 110°C, insbesondere bei 30 bis 80°C sowie c) durch eine Kristallisationsgeschwindigkeit von wenigen Sekunden bis mehreren Tagen, insbesondere von 30 sec bis 30 min. Die Schmelzenthalpie wird bestimmt durch DSC. Die Kristallisationstemperatur wird bestimmt durch DSC, und zwar als Temperatur bei der der Schmelzpeak sein Extremum durchläuft. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird bestimmt durch Beobachtung einer klebrigen Schicht im Polarisationsmikroskop.

Aufgrund der Bedeutung dieser Parameter für die Verklebung wird folgende Arbeitshypothese angenommen: Die kristallinen Bereiche werden durch die mechanische Einwirkung der Reibung in eine amorphe Form überführt. Diese amorphe Form erzeugt die Klebrigkeit. Solange der Klebstoff nicht rekristallisiert, bleibt er haftklebrig. Nach der Rekristallisation verliert der Klebstoff seine Klebrigkeit und gewinnt seine endgültige Festigkeit.

Der erfindungsgemäße Klebstoff besteht aus 25 bis 100, insbesondere 30 bis 99 und vorzugsweise aus 60 bis 98 Gew.-%, mindestens eines Bindemittels und aus 0 bis 75, insbesondere aus 0,1 bis 70 und vorzugsweise aus 0,5 bis 40 Gew.-% an Zusätzen. Das Bindemittel ist gleichzeitig die formgebende Substanz. Die Zusätze dienen in erster Linie dazu, die Kristallisation, die Klebrigkeit und das Abriebverhalten zu beeinflussen. Darüber hinaus können sie aber auch die üblichen Funktionen erfüllen, nämlich stabilisieren, konservieren, färben usw.

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Bindemittel im allgemeinen aus A) mindestens einer teilkristallinen und B) mindestens einer amorphen und/oder flüssigen Polyester-Komponente. Beide Bindemittel-Komponenten A) und B) sind in Wasser nicht löslich, d. h. es lösen sich weniger als 10 g, insbesondere weniger als 1 g in 100 ml Wasser bei 20°C. Ihr durchschnittliches Molekulargewicht $M_{G,w}$ beträgt 1000 bis 25 000, insbesondere 2000 bis 15 000. Bei geeigneter Kristallinität kann die A-Komponente 100% ausmachen. Entscheidend ist das Mengenverhältnis von kristallinem : amorphem Anteil. Im allgemeinen sollte der teilkristalline Polyester vorzugsweise einen Anteil von 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 15 bis 60 und vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% haben.

Die Komponenten A und B dürfen miteinander nur begrenzt verträglich sein, so daß morphologisch ein Gemenge aus kristallinen und amorphen Bereichen erkennbar ist (erkennbar durch Beobachtung mit Polarisationsmikroskop, DSC, Röntgenuntersuchung).

Trotzdem liegt makroskopisch eine scheinbar homogene Verteilung vor, die sich nicht im Laufe der Zeit verändern darf, auch bei erhöhten Lagertemperaturen dürfen keine Separationserscheinungen auftreten. Um eine Verträglichkeit zu erreichen, kann auch ein Verträglichkeitsvermittler eingesetzt werden, z. B. spezielle Polyesterweichmacher bzw. spezielle Blockpolymere. Vorzugsweise wird die Verträglichkeit jedoch dadurch stabilisiert, daß die Komponenten A und B chemisch miteinander verbunden werden, z. B. durch nachträgliche chemische Verknüpfung von aktiven Gruppen mit Polyisocyanaten.

Unter Polyester sind Polymere mit überwiegend Estergruppen in der Hauptkette zu verstehen. Aber auch Polymere mit überwiegend Estergruppen in den kammartigen Seitenketten sollen darunter fallen, z. B. Polyacrylate, bei denen die Alkoholkomponente 1 bis 18 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 8 C-Atome enthält. Bei den übrigen Gruppen kann es sich um Amid-Gruppen handeln (Polyester-Amide) oder um Urethan-Gruppen (Polyester-Urethane).

Vorzugsweise werden reine Polyester eingesetzt, und zwar mit den Estergruppen in der Hauptkette.

Zur PES-Herstellung sind grundsätzlich alle Monomere verwendbar, die polymerisiert Esterbindungen in der Hauptkette bilden (incl. Polycarbonate). Neben Kohlenstoffatomen können sie auch Heteroatome tragen (S, N, Halogene, P). Neben Säure- und Alkoholfunktionen können noch weitere funktionelle Gruppen vorhanden sein. Insbesondere sind alle Monomere brauchbar, die schon für PES- oder die PES-Komponente in PUR-Schmelzklebern eingesetzt werden. Die Endgruppen der Polyester können durch Nachreaktion umgewandelt sein, z. B. durch Ver- und Umesterung. Vorzugsweise sind die Endgruppen OH-, -COOH- oder Urethan-Gruppen. Die Bausteine für die Polyester sind Dicarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren und Dirole.

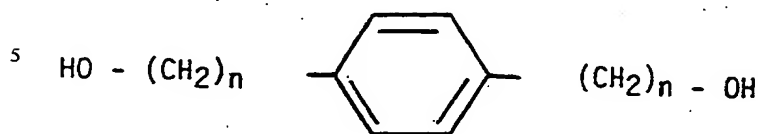
Die Dicarbonsäure-Bausteine können in einer beliebigen reaktiven Form eingesetzt werden, z. B. als freie Säure, Säurechlorid, Ester (speziell Methylester) etc. Brauchbar sind: Aliphatische Polycarbonsäuren, speziell Dicarbonsäuren 1 bis 36 Atomen, ebenso ungesättigte und aromatische Dicarbonsäuren sowie Dicarbonsäuren mit den Hetero-Atomen S, N und Halogene (Bromterephthalsäure, Fluorterephthalsäure). Konkret seien genannt:

Oxalsäure, Malonsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Dodecandicarbonsäure, Dimethyl-1,4-cyclohexandicarbonsäureester, p-Phenylendiessigsäure, 2,5-Dimethylterephthalsäure, Methylterephthalsäure, 2,6-Naphthyl-dicarbonsäure, 4,4'-Isopropylidibenzoesäure, 1,2-Ethylendioxy-4,4'-dibenzoesäure, 4,4'-Dibenzoesäure (Diphensäure), Sulfonyl-4,4'-dibenzoesäure. Besonders zweckmäßig sind: Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure sowie Makromonomere (Präpolymere) mit über 36 C-Atomen.

Hydroxycarbonsäure-Bausteine können ebenfalls in einer beliebigen reaktiven Form eingesetzt werden, z. B. als freie Säure, Säurechlorid, Ester (speziell Methylester) etc. Brauchbar sind aliphatische Hydroxycarbonsäuren mit mehreren, vorzugsweise jedoch mit je einer Hydroxy- und Carbonsäuregruppe und mit 2 bis 36 Atomen. Gleiches gilt für ungesättigte und aromatische, sowie für Hydroxycarbonsäuren mit Hetero-Atomen wie S, N und Halogene. Konkret seien genannt: 4-Hydroxybenzoesäure, Pivalolactone, Σ -Caprolactone, 6-Hydroxy-2-naphthoesäure, Milchsäure und Glykolsäure.

Auch die Polyol-Bausteine können in einer beliebigen reaktiven Form eingesetzt werden, z. B. als freier Alkohol, Ester (speziell Essigsäureester) etc. Brauchbar sind aliphatische Polyole, speziell Dirole mit 1 bis 36 Atomen. Gleiches gilt für ungesättigte und aromatische sowie für Polyole mit den Hetero-Atomen S, N und Halogene. Konkret seien genannt: 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2,2-Dimethyl-1,3-propantriol, De-

candiol, 4,4'-Dihydroxy-1,1'-biphenyl, Di-p-Hydroxyphenylpropan, 1,4-Hydrochinon. Bicyclo-[2.2.2]-octandimethylen-glykol, Methyl-p-phenylenglykol



10 mit n = 1 bis 30 (auch in m-Stellung).

Bevorzugt sind: 1,4-Pentandiol, Ethylenglykol, 1,6-Hexandiol, 2,3-Butandiol, Neopentylglykol, 2-Methyl-1,4-Butandiol sowie Makromonomere (Prepolymere) mit über 36 Atomen wie z. B. Polyethylenglykol oder Poly(tetrahydrofuran)diol.

Weitere konkrete Monomere sowie die Zusammenhänge zwischen Monomeren und Kristallinität sind dem Fachmann bekannt (s. z. B. Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Stichwort "Polyester" Seiten 62 bis 128).

15 Polyesteramide sind Copolymerisate mit Amid- und Estergruppen in der Hauptkette. Ein statistisches Copolymerisat wird durch gemeinsames Kondensieren der Monomere hergestellt. Monomere können sein:

Disäuren, Diamine, Dirole, Aminosäuren, Hydroxysäuren entsprechend der Aufzählung für Polyester, außer den Endgruppen. Sie können in jeder reaktiven Form eingesetzt werden. Block-Copolymere können aus verschiedenen Polyesterblöcken durch Verknüpfung z. B. von Carbonsäure-terminierten Polyestern mit Diisocyanaten (bzw. NCO-terminierten Präpolymeren) erhalten werden. Auch können (Di)-carbonsäuren mit Bisoxazolin oder Oxazolidin-2-onen umgesetzt werden. Block-Copolymere können auch aus Polyamiden und Polyestern mit Hilfe von Isocyanaten oder durch Umesterung bzw. Umamidierung erhalten werden. Die Bausteine für die Polyester und die Polyamide wurden bereits bei den Polyestern genannt. Es handelt sich um die entsprechenden Verbindungen mit Amino- anstelle von Hydroxyl-Gruppen. 20 Bevorzugte Bausteine sind wiederum Di-Amine und Di-Säuren bzw. amino- und säurefunktionalisierte Monomere wie Lactam.

Bei einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das Bindemittel ein Polyurethan, welches aus folgenden Komponenten herstellbar ist:

- 30 a) mindestens ein aliphatisches oder aromatisches Diisocyanat, insbesondere MDI, TDI, HDI, IPDI und vor allem TMXDI,
 b) mindestens ein kristallisierendes Diol, insbesondere aus folgender Gruppe
 – Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 200 bis 40 000, insbesondere 1500 bis 15 000 und vorzugsweise 4000 bis 8000,
 35 – Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 200 bis 4000, insbesondere von 1000 bis 3000,
 – Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Molekulargewicht von 200 bis 40 000, vorzugsweise von 400 bis 10 000, wobei das Copolymer zweckmäßigerweise ein Blockcopolymer vom Typ PEG/PPG/PEG mit einem PEG-Anteil von 10 bis 80% darstellt sowie gegebenenfalls
 – Polyesterdiol, insbesondere ein Polycaprolactondiol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 50 000, insbesondere 200 bis 5000,
 40 c) gegebenenfalls mindestens ein Diol, welches zur Ionenbildung befähigt ist, insbesondere zur Bildung von Carboxylat-, Sulfat- oder Ammoniumionen und
 d) gegebenenfalls mindestens ein 3- oder höherfunktionelles Polyol wie Glycerin und TMP und
 e) gegebenenfalls mindestens ein hydrophobes Diol, insbesondere aus der Gruppe:
 45 – Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 4000, insbesondere von 500 bis 2000 und
 – Alkandiol mit 1 bis 100, insbesondere von 2 bis 50, besonders bevorzugt 5 bis 30 C-Atomen, wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu den Hydroxylgruppen von 0,5 bis 1,2 : 1, insbesondere von 0,7 bis 1 : 1 variieren kann.

50 Die Polyurethane können sowohl in einem einstufigen als auch in einem zweistufigen Verfahren hergestellt werden. In dem zweistufigen Verfahren wird zunächst ein Prepolymere hergestellt, indem ein Teil der Polyole, z. B. die hydrophilen, mit dem Diisocyanat vorreagieren. Dann wird das nächste Polyol zugesetzt.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Polyurethan jedoch in einem einstufigen Verfahren hergestellt. Dabei werden zunächst alle Ausgangsstoffe in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels bei einem Wassergehalt von weniger als 0,5 Gew.-% gemischt. Die Mischung wird auf 70 bis 200°C, insbesondere auf 80 bis 170°C und vorzugsweise auf 130 bis 170°C ca. 1 bis 30, insbesondere 1 bis 5 Stunden erhitzt. Die Reaktionszeit kann durch Anwesenheit von Katalysatoren verkürzt werden. Insbesondere sind tertiäre Amine brauchbar, z. B. Triethylamin, Dimethylbenzylamin, Bis-Dimethylaminoethylether und Bis-Methylaminomethylphenol. Besonders geeignet sind 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylamino-pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholinopyridin, 4-Methylpyridin. Vorzugsweise wird jedoch ohne Katalysator gearbeitet. Auch das Lösungsmittel wird zweckmäßigerweise weggelassen. Darunter werden inerte organische flüssige Stoffe mit einem Siedepunkt unter 200°C bei Normaldruck verstanden, insbesondere Aceton.

Die Polyester-Urethane werden auf bekanntem Wege aus Polyester-Polyolen und Polyisocyanaten hergestellt, insbesondere aus Polyester-Diolen und Diisocyanaten. Die Polyester-Polyole wurden bereits oben beschrieben. Sie können sowohl mit aliphatischen als auch mit aromatischen Isocyanaten umgesetzt werden. Bevorzugte Diisocyanate sind: NDI, HDI, CHDI, IPDI, TMDI, m-TMXDI, p-TMXDI, H₁₂-MDI, PPDI, 2,4-TDI, 80 : 20-TDI, 65 : 35-TDI, 4,4'-MDI, Polymer-MDI und n-TMI. Weitere brauchbare Isocyanate sind: DDI 1410, TDI, MDI, 2,4'-MDI; Desmodur R, Desmodur RI, IEM und m-Phenylendiisocyanat.

Diese und weitere Polyisocyanate sind dem Fachmann bekannt (siehe Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Stichwort "Polyurethane", S. 244 bis 248). Die Polyester-Urethane haben vorzugsweise OH-, COOH-, Ester- und Urethan-Endgruppen.

Endgruppen-modifizierte Polyesterurethane (Polyetherurethane) werden so hergestellt, daß zunächst Polyesterurethane (Polyetherurethane) mit NCO-Endgruppen hergestellt werden. Anschließend werden die freien NCO-Endgruppen mit aus der Urethanchemie bekannten, vorzugsweise monoreaktiven Verbindungen umgesetzt. So können zum Beispiel über Fettalkohole Alkylendgruppen mit 4 bis 22 C-Atomen eingefügt werden. Außerdem seien Umsetzungen mit aromatischen Alkoholen und Polyestern mit einer OH- oder COOH-Gruppe genannt.

Insbesondere wird eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Klebstoffes bevorzugt, bei der man zunächst ein NCO-terminiertes Prepolymer auf Basis eines aromatischen oder cycloaliphatischen Isocyanates und eines Polyglykols herstellt und dann die bei dieser unterstöchiometrischen Umsetzung nicht abreagierten NCO-Gruppen mit aliphatischen Alkoholen mit 4 bis 22 C-Atomen, mit aromatischen Alkoholen oder mit OH- bzw. COOH-terminierten Polyestern ab-sättigt, so daß Reaktionsprodukte entstehen, die frei von reaktiven Gruppen sind.

Es können auch Mischungen von Polyester und Polyurethan als Bindemittel eingesetzt werden, wobei das Polyurethan ein Polyester- oder ein Polyetherurethan sein kann. Auch Mischungen von Polyester- und Polyetherurethan sind möglich.

Neben dem Bindemittel kann der Klebstoff noch folgende Zusätze enthalten:

- a) 0 bis 50, insbesondere 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines kristallinitätsmodifizierenden Zusatzes, insbesondere aus folgender Gruppe: Salze von aromatischen und aliphatischen Carbonsäuren (z. B. Ca-Stearat), Wachs, Polyacrylat, Polyethylen, Polyvinylacetat, Polyamid, Polyurethan und Polyvinylchlorid sowie Polyester bzw. Polyurethan, wenn das Bindemittel ein Polyurethan bzw. ein Polyester ist,
- b) 0 bis 20, insbesondere 0 bis 10 und vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% mindestens eines feinteiligen, wasserunlöslichen Pigments oder Füllstoffes, insbesondere aus der Gruppe: Alkali-Stearat, Graphit, Talkum, TiO₂, hochdisperse Kieselsäure (Aerosil), Bentonit, Wollastonit, Kreide, Magnesiumoxid und Glasfasern,
- c) 0 bis 30, insbesondere 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines nichtflüchtigen Weichmachers, vor allem aus der Gruppe der Phthalate, Sebacate, Phosphate, z. B.: Diphenyl-, Benzylbutylphthalat, Trioctylphosphat und n-Ethyl-o,p-Toluolsulfonamid.
- d) 0 bis 5, insbesondere 0 bis 2 Gew.-% mindestens eines der folgenden Zusatzstoffe: Antioxidantien, Konservierungsstoffe, Duftstoffe, Bitterstoffe und Farbstoffe,
- e) Wasser und
- f) 0 bis 30, insbesondere 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines Tackifiers, vor allem aus der Gruppe: Terpen-Phenol-Harz, Kolophonium-Glycerin-Ester, Polycyclopentadien-Harz, Kohlenwasserstoffharz und Methylstyrol/Styrol-Copolymer.

Die Zusätze variieren natürlich in Art und Menge in Abhängigkeit von dem Bindemittel. Die obigen Angaben gelten vor allem für Polyester. Für Polyurethane, insbesondere Polyether-Urethane werden als kristallinitätsmodifizierende Zusätze zweckmäßigerweise 0 bis 50, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% eines PEG, PPG, PTHF und/oder eines Polyesters eingesetzt. Als nichtflüchtige Weichmacher werden empfohlen: 0 bis 50, insbesondere 0 bis 30 Gew.-% und vor allem 0 bis 10 Gew.-% mindestens eines wassermischbaren, hydrophilen Weichmachers aus der Gruppe: Glycerin, Ethylenglykol und Diglyme.

Der Wassergehalt in dem Klebstoff liegt im Bereich von 0 bis 15 Gew.-%, insbesondere deutlich unter 5 Gew.-%, gemessen nach Karl Fischer.

Die angegebenen Gewichtsprozente beziehen sich auf den Klebstoff insgesamt.

Die Weichmacher haben alle einen Siedepunkt von mehr als 150°C bei Normaldruck. Der Klebstoff ist daher praktisch frei von leicht-flüchtigen Lösungsmitteln. Überlicherweise ist der Weichmacher im Klebstoff homogen verteilt. Er kann jedoch auch in Kugeln zugesetzt werden.

Mit Farbstoff sind auch Pigmente gemeint, z. B. Glanzpigmente. Beispiele für besondere Farbstoffe sind: pH- und wärmeabhängige Farbstoffe, Farbstoffe mit Farbwechselfunktionen beim Auftragen, insbesondere im Funktionsbereich. Der Farbstoff kann homogen im Klebstoff verteilt sein. Möglich ist aber auch eine strukturierte Einfärbung, z. B. Form einer Kern/Mantel-Struktur.

Außerdem können als formverändernde Zusätze Hohlkugeln und Kapseln – insbesondere Mikrokapseln – hinzugefügt werden. Diese können leer sein, vorzugsweise sind sie jedoch Träger funktioneller Zusätze.

Die Fasern können sowohl zur Verstärkung als auch zum besseren Abrieb dienen.

Das PU sowie die Zusätze werden in der Schmelze gemischt, so daß mit dem Auge keine Homogenitätsunterschiede festzustellen sind.

Die so erhaltene Klebstoffmasse kann in jede gewünschte Form gebracht werden. Zweckmäßigerweise wird die Form auf die spätere Anwendung ausgerichtet. Möglich sind geometrische Formen mit wenigstens einer Symmetrie-Achse oder -Ebene, z. B. Kugeln, Quader, Pyramiden, Kegel, Zylinder, Stifte, Vielflächer, Bänder, Plättchen, Folien, Pads und Kissen. Zweckmäßigerweise ist die Form in zwei Dimensionen kleiner als in der dritten. Solche Formen sind z. B. Stifte (Hotmelt-Stick) bzw. Minen (für Wachsstift-/Druckschrift-Hülsen). Die Grundfläche bzw. das geometrische Element kann eckig, speziell drei-, vier- oder sechseckig oder rund sein (z. B. kreisförmig oder elliptisch). Der Durchmesser kann 2 bis 200 mm und die Länge bis 150 mm betragen. Er ist zweckmäßigerweise konstant, kann aber auch über die Länge variieren, insbesondere ist er an einem Ende groß und dient dann als Wulst zur Standverbesserung. Neben den geometrischen Formen kommen auch Figuren in Frage, z. B.

- abstrakte Objekte (z. B. Statuen im Stile von Henry Moore, zerfließende Formen und Fraktale.
- Phantasie-Figuren (z. B. Mister Pritt, Donald Duck).

- Gegenstände (z. B. Häuser, Autos, Wolken, fallende Wassertropfen, Schneiderkreide) und
- Lebewesen (z. B. Hunde, Katzen, Mäuse, Elefanten usw.).

Die Oberflächen der Formen können strukturiert oder glatt sein. Die Größe der Formen ist in der Regel handlich. Sie kann aber auch sehr klein sein. So liegt sie unter 1 mm, wenn der Klebstoff als Pulver oder als Kügelchen zur Applikation aufgestreut werden soll. Unabhängig von den Formen (geometrisch oder figürlich) gibt es eine Stelle, die zweckmäßigerweise abgeschrägt oder angespitzt ausgestaltet ist.

Natürlich sind auch verschiedene Formelemente miteinander kombinierbar.

Der erfindungsgemäße Klebstoff kann als solcher ohne jegliche Art von Umhüllung verwendet werden. Zweckmäßigerweise ist er jedoch mehr oder weniger umhüllt, z. B. zur Beschriftung oder zur besseren Handhabung.

Die Umhüllung kann mit dem Klebstoff fest verbunden sein, z. B. durch Lackierung - insbesondere Pulverlackierung -, Bedrucken - insbesondere Direktbedrucken -, Koextrusion oder Bepudern.

Die Umhüllung kann aber auch lose mit einzelnen oder mehreren Klebstoff-Stücken kombiniert sein. So kann die Umhüllung eine Hülle - wie bei Malkreiden -, eine Bauchbinde - wie bei Radierern - oder eine Folie - insbesondere eine Schrumpffolie - sein. Als Verpackung kann aber auch eine Schachtel, ein Kasten, eine Dose, eine Flasche - insbesondere für den Auftrag als Kügelchen oder Pulver - ein Schlauch, ein Sack, eine Tüte, eine Röhre oder eine Hülse sein.

Die Verpackung kann aus folgenden Materialien bestehen: Kunststoff, Metall, Glas und Naturstoffe wie Kork, Baumwolle, Wolle, Cellulose und mineralischen Stoffen. Die Materialien können in Form von Puder, Fasern, Folien oder textilen Stoffen verwendet werden, insbesondere in Form von Papier und Pappe sowie Kunststoffen.

Der Klebstoff kann auf verschiedene Weise aus der Umhüllung freigesetzt werden, z. B. durch Abreißen, Abwickeln, insbesondere einer perforierten Umhüllung (wie bei Fettstiften und Kreiden), durch Abschälen (wie bei einer Wurstpelle), durch Abreiben (z. B. automatisch während der Benutzung), durch Aufschmelzen (Temperaturerhöhung beim Reiben der Hülle), durch Zerdrücken, Kneten oder Schieben. Das Schieben kann auf Mechaniken wie Drehen und Drücken beruhen, wie es bei vergleichbaren Stiften bekannt ist, z. B. bei Wachsmalstiften, Klebestiften, Lippenstiften und Zeichenstiften (Rotring) und Radiergummis. Zweckmäßigerweise wird die Umhüllung jedoch bei der Benutzung nicht zerstört, sondern dient als nachfüllbare Verpackung. Das gilt insbesondere bei einer Schiebemechanik.

Die Umhüllung kann mit weiteren Funktionen verbunden sein, z. B. kann sie einen Klebeaktivator enthalten, der vor allem das Aufbringen erleichtert. Oder die Umhüllung kann eine Hilfe enthalten, um die Klebeverbindung wieder zu lösen bzw. den Klebstoff wieder zu reaktivieren, z. B. mechanisch durch eine Reib-Vorrichtung oder thermisch durch eine Wärmevorrichtung. Darüber hinaus kann die umhüllende Vorrichtung einen Anspitzer (separat oder automatisch) einen Radierer, ein Zentimetermaß oder einen Schlüsselanhänger enthalten.

Natürlich sind alle obengenannten Gestaltungen der Umhüllung sinnvoll miteinander zu kombinieren. Ein konkretes Beispiel ist ein direkt lackierter Stift in einer Kunststoffhülse mit einer Schiebemechanik, der mit einem Radierer, einem Schlüsselanhänger oder einem Siegel verbunden ist.

Mit dem erfindungsgemäßen Klebstoff können vor allem raue Oberflächen verklebt werden, und zwar sowohl zwei raue Flächen miteinander als auch eine raue und eine glatte Fläche. Auf der rauhen Oberfläche lassen sich nämlich die erfindungsgemäßen Klebstoffen leicht durch Reiben infolge der Scherkraft aktivieren. Weitere Möglichkeiten der Aktivierung sind: Kneten, wobei Druck und Scherkräfte miteinander kombiniert sind, Aufschmelzen (Hotmelt), wobei ein Anwärmen schon ausreichen kann, Auswaschen mit Wasser oder Lösemitteln. Diese Arten der Aktivierung werden besonders bei glatten Substraten angewendet.

Die Art der Substrate ist weniger von Bedeutung. So kann das Substrat aus Metall, Glas, Holz oder Kunststoff sein. Besonders geeignet ist der Klebstoff für Papier, Pappe, textile Stoffe und Kunststoffe.

In gebrauchsfertiger Form enthält der Klebstoff keine reaktiven Gruppen mehr. Er enthält schließlich weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% an flüchtigen organischen Bestandteilen mit einer Siedetemperatur von unter 150°C.

Der erfindungsgemäße Klebstoff eignet sich vor allem zum Verkleben von Substraten, wobei man den Klebstoff durch innere und/oder äußere Reibung aktiviert, die Substrate mit dem dann klebrigen Klebstoff dazwischen zusammenfügt und schließlich das Gefüge durch Ruhen lassen innerhalb von wenigen Sekunden bis wenigen Tagen abbündet.

Bei der Gleitreibung auf einem Papier wird zweckmäßigerweise eine Filmdicke von 2 bis 200 µm, bevorzugt 10 bis 100 µm, bei einer Geschwindigkeit von 1 bis 500 cm/sec, bevorzugt 2 bis 100 cm/sec und bei einem Druck von 1,0 kPa bis 10 MPa, bevorzugt 5,0 kPa bis 5,0 MPa und vorzugsweise 10 kPa bis 1 MPa bei 20°C erzeugt.

Der erfindungsgemäße Klebstoff hat folgende Vorteile:

- Er benötigt bei normalem Raumklima (20°C und 50% relative Luftfeuchtigkeit) keine oder nur wenig Verpackung.
- Er ist nicht kennzeichnungspflichtig.
- Er ist schwer entflammbar.
- Er wird mechanisch durch Reiben mit leichtem Druck aktiviert.
- Er zieht keine Fäden.
- Die Bindung ist durch Erwärmen wieder lösbar.
- Papier wellt sich beim Verkleben nicht.
- Die Abbindegeschwindigkeit ist sehr hoch: Innerhalb von wenigen Sekunden nach dem Abrieb fühlt sich der Klebstoff wieder trocken (nicht mehr klebrig) an.
- Der Klebstoff läßt sich wegen der schnellen Rekristallisation und der niedrigen Schmelzviskosität leicht herstellen.

Die obigen Eigenschaften gelten vor allem für PES-Bindemittel. Bei andersartigen Bindemitteln konnten zum Teil andere positive Eigenschaften festgestellt werden. So können z. B. die Polyetherurethane aus Textilien leicht auswaschbar

sein oder zumindest ihre Bindung mit Wasser wieder lösbar sein. Auch kann die Rekristallisation verzögert sein, so daß eine Korrektur der Klebung möglich ist.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele im einzelnen erläutert:

I. Ausgangsstoffe

1. Ausgangsstoffe für PES

- Dynacoll 7360, ein teilkristalliner Copolyester auf der Basis von Adipinsäure und Hexandiol mit einer Hydroxylzahl von 27 bis 34 mg KOH/g (DIN 53 240), einer Säurezahl < 2 mg/KOH/g (DIN 53 402), einem Schmelzpunkt von 60°C (DSC), einem Erweichungspunkt von 65°C (R + B, ISO 4625), einer Viskosität von ca. 2000 mPa · s bei 80°C (Brookfield LVT4) und einer Molmasse (aus Hydroxylzahl) von ca. 3500. 10
- Dynacoll 7140, ein amorpher Copolyester auf der Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure, Ethylenglykol, Butandiol-1,4 und Hexandiol mit einer Hydroxylzahl von 18 bis 24 mg KOH/g (DIN 53 240), einer Säurezahl < 2 mg KOH/g (DIN 53 402), einer Glasübergangstemperatur von ca. +40°C (DSC), einem Erweichungspunkt von 90°C (R + B, ISO 4625), einer Viskosität von 100 mPa · s bei 130°C (Brookfield LVT 4) und einer Molmasse von ca. 5500 aus der Hydroxylzahl. 15
- Dynacoll 7110, ein amorpher Copolyester zum größten Teil auf der Basis von Terephthalsäure, Pentandiol-1,4 und Hexandiol mit einer Hydroxylzahl von 50 bis 60 mg KOH/g (DIN 53 240), einer Säurezahl von 8 bis 12 mg KOH/g (DIN 53 402), einer Glasübergangstemperatur von +10°C (DSC), einem Erweichungspunkt von 60°C (R + B, ISO 4625), einer Viskosität von 10 Pas · s bei 100°C (Brookfield LVT 4) und einer Molmasse aufgrund der Hydroxylzahl von 2000. 20
- Dynacoll 7220, ein flüssiger Copolyester auf der Basis von Terephthalsäure, Adipinsäure, 2-Methyl-1,4-Butandiol und Butandiol-1,4 mit einer Hydroxylzahl von 27 bis 34 mg KOH/g (DIN 53 240), einer Säurezahl von < 2 mg KOH/g (DIN 53 402), einer Glasübergangstemperatur von -20°C (DSC), einer Viskosität von 5 Pas · s bei 100°C (Brookfield LVT 4) und einer Molmasse von ca. 3500 aus der Hydroxylzahl. 25
- Dynacoll 7340, ein teilkristalliner Copolyester mit einer Hydroxylzahl von 27 bis 34 mg KOH/g (DIN 53 240), einer Säurezahl von < 2 mg KOH/g (DIN 53 402), einem Schmelzpunkt von 92°C bis 30 mg KOH/g (DIN 32 402), einer Glasübergangstemperatur von -50°C (DSC), einer Viskosität von 140 Pas · s bei 20°C (Brookfield LVT 4) und einem Molekulargewicht von ca. 4000. 30
- Dynacoll 8250, ein Carboxylgruppen-haltiger Copolyester mit einer Säurezahl von 15 bis 19 mg KOH/g (DIN 32 402); einem Glasübergangspunkt von -50°C (DSC), einer Viskosität von 140 Pas · s bei 20°C (Brookfield LVT 4) und einem Molekulargewicht von 6000. Dynacoll ist eine Marke der Fa. Hüls AG. 35
- Capa 240 ist eine Marke der Fa. Interlox Chemicals Ltd. für ein lineares Poly-epsilon-Caprolacton mit einer Hydroxylzahl von 28 mg KOH/g, einer Säurezahl von < 0,5 mg KOH/g, einem Schmelzbereich von 55 bis 60°C und einem Molekulargewicht von ca. 4000. 35
- PES1 ist ein Polyesterurethan aus Dynacoll 7360 und Desmodur W im Molverhältnis 2 : 1.
- PES2 ist ein Polyesterurethan aus Dynacoll 7360, Dynacoll 7140 und Desmodur W im Molverhältnis 1 : 2 : 2.
- PES3 ist ein Polyesterurethan aus Dynacoll 7360 und TMXDI im Molverhältnis 2 : 1.
- PES4 ist ein Polyesterurethan aus Dynacoll 7360 und IPDI im Molverhältnis 2 : 1. 40
- PES5 ist ein Polyesterurethan aus Dynacoll 7360 und 2,4'-MDI im Molverhältnis 2 : 1.
- PES6 ist ein mit Octyldodecanol-Endgruppen modifiziertes Polyesterurethan: Dynacoll 7360 und IPDI werden im Molverhältnis 2 : 3 umgesetzt. In einem weiteren Schritt wird mit Octyldodecanol umgesetzt, so daß der NCO-Gehalt unter 0,01% liegt und das Molverhältnis Polyester : Diisocyanat : Alkohol = 2 : 3 : 2 beträgt.
- Foral-85 ist eine Marke der Fa. Hercules für einen hydrierten Kolophonium-Glycerin-Ester mit einer Säurezahl von 9 mg KOH/g, einer Erweichungstemperatur von 80°C (R + B) und einer Viskosität von 100 mPa · s bei 160°C (Brookfield). 45
- Kristalex F85 ist eine Marke der Fa. Hercules für ein α -Methylstyrol/Styrol-Copolymer mit einem Erweichungspunkt bei ca. 85°C (R + B).
- Bevitak 95 ist eine Marke der Fa. Bergvik für einen Tackifier. 50
- Desmodur W ist eine Marke der Fa. Bayer für 12-H-MDI.

2. Ausgangsstoffe für Polyurethane

- a) - Diisocyanat = TMXDI, IPDI, MDI 55
- Triisocyanat aus Hexamethyldiisocyanat (Tolonate HDT, Fa. Rhone-Poulenc)
- b) Diole:
- Loxanol = 1,12-C₁₈-Diol
- DMPA = Dimethylolpropionsäure
- Pluronic 6800 = Blockcopolymer PEG-PPG-PEG mit 20% PPG und MW = 8500 60
- PTHF 2000 = Polytetrahydrofuran mit MW = 2000
- PEG 6000 = Polyethylenglykol mit MW = 6000
- Abitol E ist eine Handelsmarke der Fa. Hercules für einen technischen Hydroabiethylalkohol mit 4,75% OH und einer Viskosität von 40000 mPa · s bei 40°C,
- Terathane 1000 ist eine Handelsmarke der BASF für ein Polytetramethylenetherglykol der Molmasse 1000, 65
- WS 1 ist ein Umsetzungsprodukt von Terathane 1000 und Desmodur V 44 im Verhältnis OH : NCO = 1 : 1,5, wobei überschüssige NCO-Gruppen mit C-12/C-10 Alkohol im Verhältnis 20 : 80 umgesetzt wurden,
- WS2 ist ein Umsetzungsprodukt folgender Ausgangsstoffe in dem angegebenen Verhältnis:

Terathane 1000/Tolonate HDT/Abitol E/C-16-Alkohol = 31,4/35,6/9,4/23,6,

– WS3 ist ein Umsetzungsprodukt folgender Ausgangsstoffe im angegebenen Verhältnis:

Terathane 1000/Tolonate HDT/Abitol E/C-12-Alkohol = 22,5/31,8/14,7/16,1,

– WS4 ist ein Umsetzungsprodukt folgender Ausgangsstoffe im angegebenen Verhältnis:

Terathane 1000/Tolonate HDT/Abitol E/C-14-Alkohol/C-16-Alkohol = 21,5/35,6/14,3/5,1/13,5.

3. Zusätze

– PEG 600 = Polyethylenglykol mit MW = 600

– PEG 1550 = Polyethylenglykol mit MW = 1550

– PEG 35 000 = Polyethylenglykol mit MW = 35 000

– Bentonit

– Ca-Stearat

II. Herstellung

1. In den Beispielen I. 1a–g sowie III. wurde das PU analog zu Beispiel I. 2 hergestellt; allerdings wurden die Diol mitentwässert.

2. In den Beispielen I. 2a–k wurde das PU folgendermaßen hergestellt:

Das PEG 6000 (Lipoxol, Hüls) und die Dimethylolpropionsäure (Angus Chemie) werden 2 h bei 80°C im Ölpumpenvakuum entwässert. Danach folgt die Zugabe von m-TMXDI (Cyanamid) und das Aufheizen auf 145°C. Nach 2 h ist der theoretische NCO-Gehalt von = 0% Rest-NCO erreicht.

3. Der Klebstoff wurde aus dem Bindemittel und den Zusätzen folgendermaßen hergestellt:

Die einzelnen Komponenten wurden zusammengegeben und gemeinsam unter Rühren aufgeschmolzen. Es wird solange gerührt, bis eine homogene Mischung vorliegt. Die Schmelze wurde in Formkörper gegossen und nach 24 h aus diesen entfernt. Die erhaltenen Stifte wurden in eine Plastikhülle mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Länge von 70 mm geschoben. Bei Anwendung wurde die Plastikhülle zurückgeschoben.

Den Beispielen liegen folgende Zusammensetzungen zugrunde (Angabe in Gewichtsteilen):

4. Zusammensetzungen

Beispiele I. 1a - g:

a) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8,4 : 0,8 : 9,7)	[Gew.-%]
PEG 600	75 %
Ca-Stearat	20 %
	5 %
b) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8,4 : 0,8 : 9,7)	75 %
PEG 600	20 %
Bentonit	5 %
c) PU (PEG 6000 : DMPA : Loxanol : TMXDI : PTHF 2000 = 0,76 : 8,4 : 0,8 : 9,2 : 0,24)	85 %
PEG 600	15 %
d) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8,4 : 0,8 : 9,7)	85 %
PEG 600	15 %
e) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 16,7 : 0,8 : 17,6)	70 %
PEG 600	30 %
f) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 16,7 : 0,8 : 17,6)	69 %
PEG 600	30 %
PEG 35000	1 %
g) PU (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 16,7 : 0,8 : 17,6)	70 %
PEG 1550	30 %

5	[Gew.-%]	
10	100 %	
15	100 %	
20	100 %	
25	50 %	
30	50 %	
35	100 %	
40	100 %	
45		
50		
55		
60		
		90 %
		10 %
		70 %
		30 %
		70 %
		30 %
		50 %
		50 %
		50 %
		50 %

Beispiele I. 2a - k

- a) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
- b) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 0,86 : 1,67)
- c) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 15 : 15,2)
- d) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 15 : 15,2)
- PEG 200
- e) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
- f) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
- mit NaOH neutralisiert
- g) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
- Glykol
- h) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
- Glykol
- i) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
- Diglyme
- j) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
- Glycerin
- k) PU (PEG 6000 : DMPA : TMXDI = 1 : 8,37 : 8,9)
- PEG 200

Beispiele II. 1a-v

- a Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 = 30 : 70
- b Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : Ca-Stearat = 30 : 70 : 5
- c Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 = 30 : 70

d Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 = 20 : 80	
e Dynacoll 7340 : Dynacoll 7140 = 30 : 70	
f Dynacoll 8350 : Dynacoll 7220 = 30 : 70	
g Dynacoll 8350 : Dynacoll 8250 = 50 : 50	
h Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : Butylbenzylphthalat = 28,5 66,5 : 5	5
i Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : Butylbenzylphthalat = 27 : 63 : 10	
j Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : Butylbenzylphthalat = 24 : 56 : 20	
k Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Foral 85 = 30 : 60 : 10	
l Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Bevitack 95 = 30 : 60 : 10	
m Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Kristalex r F85 = 30 : 60 : 10	10
n Dynacoll 7110 : PES1 = 70 : 30	
o Dynacoll 7360 : PES2 = 10 : 90	
p Capa 240 : Dynacoll 7110 = 30 : 70	
q Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Bentonit = 30 : 70 : 10	
r Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Butylbenzylphthalat = 20 : 80 : 2,5	15
s Dynacoll 7110 : PES3 = 70 : 30	
t Dynacoll 7360 : Dynacoll 7110 : Polyethylacrylat = 20 : 80 : 5	
u Dynacoll 7110 : PES4 = 70 : 30	
v Dynacoll 7110 : PES5 = 70 : 30	
w Dynacoll 7110 : PES6 = 60 : 40 Mischungen aus Polyesterurethanen und Polyetherurethanen	20
x - PES4 33,3%	
- (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TMXDI = 1 : 8,4 : 0,8 : 9,7) 66,7%	
y - PES4 7,5%	
- (Pluronic 6800 : DMPA : Loxanol : TmXDI = 1 : 8,4 : 0,8 : 9,7) 63,7%	
- Dynacoll 7110 17,5%	25
- PEG 600 11,3%	

Beispiele III. 1a-m

a) Terathane 1000 : Desmodur 44 : Abitol E : Dynacoll 7360 : C-14-Alkohol 51,3 : 20,1 : 5,7 : 19,6 : 3,3,	30
b) Terathane 1000 : Desmodur 44 : Abitol E : Dynacoll 7360 : C-14-Alkohol 56,0 : 22,0 : 6,3 : 10,9 : 4,9,	
c) Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C-14-Alkohol 32,7 : 37,1 : 17,6 : 15,3,	
d) Terathane 1000 : Tolonate HDT : C-14-Alkohol 34,7 : 39,4 : 25,9,	
e) Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C-16-Alkohol 31,4 : 35,6 : 9,9 : 23,6,	
f) Terathane 1000 : Tolonate HDT : Abitol E : C-16-Alkohol : C-8-Alkohol 32,6 : 36,9 : 14,8 : 10,2 : 5,5,	35
g) WS1 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7130 62,5 : 33,3 : 4,2,	
h) WS2 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7140 : Butylbenzylphthalat : Aluminiumsilikat : Kristalex F 85	
60 : 26,7 : 3,3 : 5,3 : 1,3 : 18,3,	
i) WS1 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7100 : Abitol E Butylbenzylphthalat : Aluminiumsilikat : Kristalex F 85	
57,3 : 21,3 : 1,0 : 1,3 : 8,5 : 2,6 : 5,3,	40
k) WS3 : Dynacoll 7360 : Dynacoll 7100 : Butylbenzylphthalat Aluminiumsilikat 57,7 : 30,8 : 3,9 : 6,2 : 1,5,	
l) WS4 : Dynacoll 7140 88,3 : 11,8,	
m) WS4 : Dynacoll 7140 65,2 : 34,8.	

III. Untersuchungen

1. Verklebungen Die Verklebungen wurden generell folgendermaßen durchgeführt: Druck ca. 500 kPa, Geschwindigkeit: ca. 100 cm/sec, Raumtemperatur, Filmstärke: ca. 50 µm.

2. Durchgeführte Tests auf:

- Klebkraft nach 10 sec: Verkleben eines Kartonstreifens als Ring mit anschließendem Bewerten der Klebedauer (Angabe der Zeit): Verwendet wird ein Kartonstreifen mit der Größe 29,1 cm x 5 cm und der Stärke 250 g/m². Von der Kante aus gemessen, wird auf der einen Schmalseite des Streifens einseitig ein 2 cm breiter Bereich mit Klebstoff beschichtet. Danach wird der Streifen zu einem Ring gelegt und die Klebestelle 10 Sekunden zusammengepresst. Gemessen wird die Zeit, bis der Ring wieder aufspringt.
- Klebekraft nach 1 Tag: Verkleben von Kopierpapier der Fa. Soennecken, nämlich 5015 Spezial Copier. Test auf Papierausriss nach einem Tag (Angabe des prozentualen Papierausrisses bzw. Ausriss (P) / trennt auf (T)).
- Zugscherfestigkeit von Holz/Holz-Verklebungen: Zwei Buchenholz-Prüfkörper werden an ihrem Ende mit Klebstoff eingeklebt und so zusammengelegt, daß die beiden mit Klebstoff versehenen Enden 2 cm überlappen (Klebefläche 2 cm x 2,5 cm). Die Prüfkörper werden mit zwei Klammern fixiert und nach 24 Stunden gemessen. Der Meßwert wird in N/mm² angegeben.
- Abrieb: Aufreiben auf Kopierpapier der Fa. Soennecken, nämlich 5015 Spezial Copier (Angabe von Schulnoten).
- Kristallinität: Messen der DSC-Kurven (S: Schmelzenthalpie, Schmelzpeaktemperatur. Der Peak kann strukturiert sein bzw. besteht aus mehreren Peaks. Angegeben ist die Temperatur für den größten Peak. - 1. Aufheizen; R: Rekristallisation, Rekristallisationstemperatur - 2. Aufheizen; -60°C bis +100°C, 10°C/min, Abkühlen im Stickstoffstrom).
- Abbindeverhalten - Beurteilen der Kristallinität im Polarisationsmikroskop (Angabe der Kristallisationstendenz)

schnell, langsam, keine).

g) Schmelzviskosität (Epprecht): 125°C [Pas]

Untersuchungsmethode

2. Testergebnisse

Tab. 1: Beispiel I.

	a	b [%]	c [N/mm ²]	d	e [mj/mg °C]	f	g [Pas]
I.1a	> 24 h	40 %	0,1	3	S: 52 / 40 R: -28 / -31	-	-
1b	> 24 h	70 %	0,2	3	S: 53 / 42 R: -42 / -30	-	-
1c	> 24 h	50 %	0,3	4	S: 55 / 47 R: -47 / -2	langsam	-
1d	> 24 h	95 %	0,5	4	S: 48 / 42 R: -30 / -23	langsam	-
1e	> 24 h	10 %	0,4	4	S: 44 / 40 R: -38 / -16	langsam	-
1f	> 24 h	50 %	0,2	4	S: 40 / 44 R: -34 / -15	langsam	-
1g	> 24 h	95 %	1,4	5	S: 69 / 51 R: -39 / -20	lang.-schn.	-
I.2a			2,2				50
2b			2,0				40
2c			1,8				> 256
2d			0,6				-
2e			4				70
2f			0,2				100
2g			0,4				-
2h			3,7				-
2i			0,1				-
2j			0,3				-
2k			0,3				-

Tab. 2: Beispiele II. 1a) - 1)

Bei- spiel	Untersuchungsmethode				
	d)	a)	c)	b)	e)
	Abrieb	Anfangstack	Zugscherwert	Papierausriß	Schmelz-Peak
					Rekrist.Peak
II.1a)	3-4	> 24 h	0	0	31mJ/66°
b)	3-4	> 24 h	0	0	
c)	2	> 24 h	0,2	50	30mJ/58°
d)	2-3	> 24 h	0,5	90	
e)	3-4	1,5 h	0,77	0	
f)	4	> 24 h	0,34	0	
g)	1	20 min	0	0	
h)	3-4	> 24 h	0	0	27mJ/62°
i)	3	> 24 h	0,33	90	29mJ/53°
j)	4	> 10, <24 h	0,13	100	26mJ/56°
k)	2-3	> 24 h	0,02	0	
l)	2-3	> 24 h	0,35	0	29mJ/57°
					-17mJ/0°, 34°
					-18mJ/26°
					-21mJ/26°
					-10mJ/43°

Fortsetzung der Tabelle 2. Testergebnisse der Beispiele II. 1 m) bis y)

Bei- spiel	Untersuchungsmethode					
	d)	a)	c)	b)	e)	
Abrieb	Anfangstack	Zugscherwert	Papieräusriß	Schmelz-Peak	Rekrist.-Peak	
m)	2-3	> 24 h	0,23	0	33mJ/59°	-7mJ/45°
n)	2	> 24 h	1,30	90	29mJ/59°	-8mJ/44°
o)	6	> 24 h	1,76	0		
p)	3	> 24 h	0,24	95	31mJ/59°	
q)	3	> 24 h	0,23	90	28mJ/53°	-16mJ/42°
r)	3	> 24 h	0,56	95		
s)	2-3	> 24 h	0,12	95		
t)	2-3	> 24 h	0,11	70		
u)	2-3	> 24 h	1,30	95	25mJ/52°	-4mJ/38°
v)	2	> 24 h	0,85	95	27mJ/51°	-12mJ/32°
w)	2	> 24 h	0,26	95	31mJ/48°	-16mJ/29°
x)	3	> 24 h	1,42	90	53mJ/42°	-19mJ/-5°
y)	3	> 24 h	0,67	95	38mJ/40°	-30mJ/-2,6°

Tab. 3: Beispiele III. 1a) - m)

Bei- spiel	Untersuchungsmethode				
	d) Abrieb	a) Anfangstack	c) Zugscherwert [N/mm ²]	b) Papierausriß [%]	e) Schmelz-Peak [mJ/mg/°C]
III.1a)	5	> 1 h	0,35	30	9/45
b)	4	3 h	0,81	60	11/42
c	5	4 h	0,51	40	7/45
d	4	5 h	0,35	30	19/40
e	2	> 24 h	0,45	30	32/40
f	1	> 24 h	1,13	100	41/56
g	2	> 24 h	1,46	100	51/49
h	3	> 24 h	0,28	30	31/50
i	2	> 24 h	1,27	80	37/54
j	5	> 24 h	0,52	30	22/47
k	4	2 h	0,96	80	34/51
l	4	> 24 h	1,71	100	39/59
m	2	> 24 h	0,89	30	28/49

Patentansprüche

1. Wasserfreier bzw. wasserarmer, teilkristalliner bei Raumtemperatur fester Klebstoff entsprechend der deutschen

Patentanmeldung 195 19 391.1 also mit a) einem Kristallisationsgrad, ermittelt durch DSC, im Bereich von -40°C bis $+120^{\circ}\text{C}$, dem eine Schmelzenthalpie von 10 bis 150 mJ/mg, bevorzugt 15 bis 80 mJ/mg, weiter bevorzugt 20 bis 70 mJ/mg entspricht, b) mindestens einer Kristallisationstemperatur, ermittelt durch DSC, bei 20 bis 110°C , bevorzugt bei 30 bis 80°C sowie c) einer Kristallisationsgeschwindigkeit von einigen Sekunden bis einigen Tagen, bestimmt durch Beobachtung in einem Polarisationsmikroskop, **gekennzeichnet durch** eine Hülle.

2. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus 25 bis 100 Gew.-% an Bindemittel und 0 bis 75 Gew.-% an Zusätzen besteht, wobei das Bindemittel aus a) mindestens einem teilkristallinen und b) mindestens einem amorphen und/oder flüssigen Polyester, Polyesteramid oder Polyesterurethan mit Molekulargewichten MG_w von 1000 bis 20 000 besteht.

3. Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er neben dem Bindemittel noch folgende Zusätze enthält:

- a) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines kristallinitätsmodifizierenden Zusatzes;
- b) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines feinteiligen wasserunlöslichen Pigments oder Füllstoffs, insbesondere aus folgender Gruppe: Alkalistearate, Graphit, Talkum, TiO_2 , Bentonit, Wollastonit, Kreide und pyrogene Kieselsäure (Aerosil), Magnesiumoxid und Glasfasern,
- c) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10% mindestens eines nichtflüchtigen Weichmachers,
- d) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines der folgenden Zusatzstoffe: Antioxidantien, Konservierungsstoffe, Farbstoffe und Geruchsstoffe,
- e) 0 bis 15, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% Wasser und
- f) 0 bis 30 Gew.-% mindestens eines Tackifiers.

4. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er aus 25 bis 100 Gew.-% an Bindemittel und 0 bis 75 Gew.-% an Zusätzen besteht, wobei das Bindemittel auf Polyurethan bzw. einem Gemisch aus Polyurethanen basiert, welches aus folgenden Komponenten herstellbar ist:

- a) mindestens ein aliphatisches oder aromatisches Diisocyanat, vorzugsweise aus folgender Gruppe: MDI, TDI, HDI, IPDI sowie vor allem TMXDI,
- b) mindestens ein kristallisierendes Polyester- oder Polyetherdiol, insbesondere aus folgender Gruppe:
 - Polyethylenglykol mit einem Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 200 bis 40 000,
 - Polytetrahydrofuran mit einem Molekulargewicht von 200 bis 4000,
 - Copolymer aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Molekulargewicht von 200 bis 40 000, vorzugsweise einem Blockcopolymer mit der Struktur PEG/PPG/PEG und mit einem PEG-Anteil von 10 bis 80 Gew.-% sowie
 - ein Polyesterdiol, insbesondere Polycaprolacton mit einem Molekulargewicht von 200 bis 50 000,
- c) gegebenenfalls mindestens ein Diol, welches zur Ionenbildung befähigt ist, insbesondere zur Bildung von Carboxylaten sowie
- d) gegebenenfalls mindestens ein 3- oder höherwertiges Polyol wie Glycerin und TMP und
- e) gegebenenfalls mindestens ein hydrophobes Diol, insbesondere aus der Gruppe:
 - Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht von 200 bis 4000 und
 - Alkandiol mit 1 bis 100, bevorzugt 2 bis 50, besonders bevorzugt bis 5 bis 30 C-Atomen,
 wobei das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu den Hydroxylgruppen im Bereich von 0,5 bis 1,2, insbesondere von 0,7 bis 1 variieren soll.

5. Klebstoff nach Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß er neben dem Bindemittel noch folgende Zusätze enthält:

- a) 0 bis 50 Gew.-% mindestens eines kristallinitätsmodifizierenden Zusatzes, insbesondere aus folgender Gruppe: PEG, PPG, THF und Polyester,
- b) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines feinteiligen wasserunlöslichen Pigments oder Füllstoffs, insbesondere aus folgender Gruppe: Alkalistearate, Graphit, Talkum, TiO_2 , Bentonit, Wollastonit, Kreide und pyrogene Kieselsäure (Aerosil),
- c) 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30% und insbesondere 0 bis 10% mindestens eines nichtflüchtigen Weichmachers, insbesondere aus der Gruppe von folgenden wassermischbaren hydrophilen Weichmachern: Glycerin, Ethylenglykol und Diglyme sowie
- d) 0 bis 5 Gew.-% mindestens eines der folgenden Zusatzstoffe: Antioxidantien, Konservierungsstoffe, Farbstoffe und Geruchsstoffe und
- e) 0 bis 15, insbesondere 0 bis 5 Gew.-% Wasser.

6. Klebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er keine reaktiven Gruppen enthält und weniger als 10, insbesondere weniger als 5% an flüchtigen Lösungsmitteln.

7. Klebstoff nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, gekennzeichnet durch seine geometrische Form, insbesondere in Form eines Stiftes mit kreisförmigem, ellipsenförmigem oder eckigem Querschnitt.

8. Herstellung des Klebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man

- das Bindemittel lösungsmittelfrei gegebenenfalls in Gegenwart von einem Katalysator herstellt,
- das Bindemittel mit den Zusätzen sichtbar homogen mischt und
- den Klebstoff formt und
- mit einer Hülle versieht.

9. Verwendung des Klebstoffes nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zum Verkleben von Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß man den Klebstoff durch innere und/oder äußere Reibung aktiviert, die Substrate mit dem dann klebrigen Klebstoff dazwischen zusammenfügt und schließlich das Gefüge durch Ruhenlassen innerhalb von wenigen Sekunden bis wenigen Tagen abbündet.

10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der feste Klebstoff bei einer Gleitreibung auf einem Papier eine Filmdicke von 2 bis 200 μm , bevorzugt 10 bis 100 μm , bei einer Geschwindigkeit von 1 bis

DE 196 48 756 A 1

500 cm/sec, bevorzugt 2 bis 100 cm/sec und bei einem Druck von 1,0 kPa bis 10 MPa, bevorzugt 5,0 kPa bis 5,0 MPa und vorzugsweise 10 kPa bis 1 MPa bei 20°C erzeugt.

11. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise mindestens ein Substrat Papier, Pappe, Holz oder Textil ist.

12. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Verklebung durch Erwärmen oder durch Einwirkung von Wasser wieder gelöst wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Solid adhesive, especially for paper, wood and textiles

Veröffentlichungsnr. (Sek.) DE19648756
Veröffentlichungsdatum : 1998-05-28
Erfinder : MUELLER WOLF-RUEDIGER (DE); PETERS BERND (DE); FERENCZ ANDREAS DR (DE); FISCHER HERBERT DR (DE); MATHES NIKOLAUS DR (DE)
Anmelder : HENKEL KGAA (DE)
Veröffentlichungsnummer : ☐ DE19648756
Aktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19961048756 19961125
Prioritätsaktenzeichen:
(EPIDOS-INPADOC-normiert) DE19961048756 19961125; DE19951019391 19950526
Klassifikationssymbol (IPC) : C09J9/00; C09J11/00; C09J175/06; C09J167/00; C09J177/12
Klassifikationssymbol (EC) : C09J175/04, C08G18/08B, C08G18/66C2D, C08G18/66F, C09J167/02
Korrespondierende Patentschriften

Bibliographische Daten

Partly crystalline solid adhesive with zero or low water content as in DE19519391, i.e. with (a) a degree of crystallisation (by DSC at -40 to +120 deg C) corresponding to an enthalpy of fusion of 10-150 (preferably 15-80, esp. 20-70) mJ/mg, (b) at least one crystallisation temperature (by DSC) at 20-110 (preferably 30-80) deg C and (c) a rate of crystallisation of from a few secs. to a few days, as determined by polarisation microscopy. The novelty is that the claimed adhesive (I) is provided with a sheath. Also claimed is a process for the production of (I), by making the binder without solvent and optionally in presence of a catalyst, homogenising the binder with the additives, forming the adhesive and applying a sheath.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)